

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2000-195527

(43) Date of publication of application : 14.07.2000

(51) Int.Cl. H01M 8/02  
H01M 8/10

(21) Application number : 10-370030

(71) Applicant : TOSHIBA CORP

(22) Date of filing : 25.12.1998

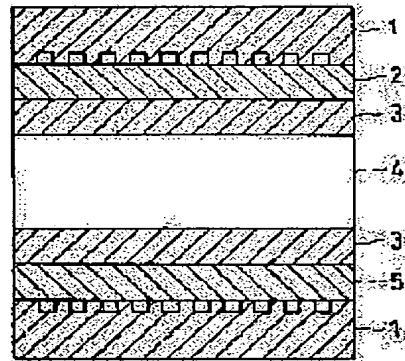
(72) Inventor : AKASAKA YOSHIHIRO  
OZU HIDEYUKI  
TOMIMATSU MOROHIRO  
YASUDA KAZUHIRO

## (54) FUEL CELL

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve contact between the surface of an electrode and a solid ion exchange membrane and increase the amount of power generation by installing an intermediate layer (a proton conductor) of an ion conductor softer than the electrode and an electrolyte layer between a fuel electrode and the electrolyte layer.

**SOLUTION:** A fuel electrode 1 is prepared by applying a Pt-Ru base catalyst layer onto a carbon cloth, and an oxidizing agent electrode 4 is prepared by applying a Pt black catalyst layer onto a carbon cloth. About 5 wt.% perfluorosulfonic acid polymer solution is used and a solvent is vaporized to adjust the viscosity of the solution, a sheet forming slurry is prepared, and a thin membrane of a solid polymer layer softer than an electrode such as the fuel electrode 1 and the oxidizing agent electrode 4 and an electrolyte layer 3 is produced by a sheet forming method. An ion conductor intermediate layer 2 which is the thin membrane of the solid polymer layer is arranged so as to come in contact with the fuel electrode 1 and the electrolyte layer 3, and the oxidizing agent layer 4 and the electrolyte layer 3, and they are joined by a hot press method to bite into the irregular surface of the electrode.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-195527  
(P2000-195527A)

(43)公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 8/02  
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02  
8/10

マークコード(参考)

E 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願平10-370030

(22)出願日 平成10年12月25日 (1998.12.25)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 赤坂 芳浩

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 大岡 秀行

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 100083161

弁理士 外川 英明

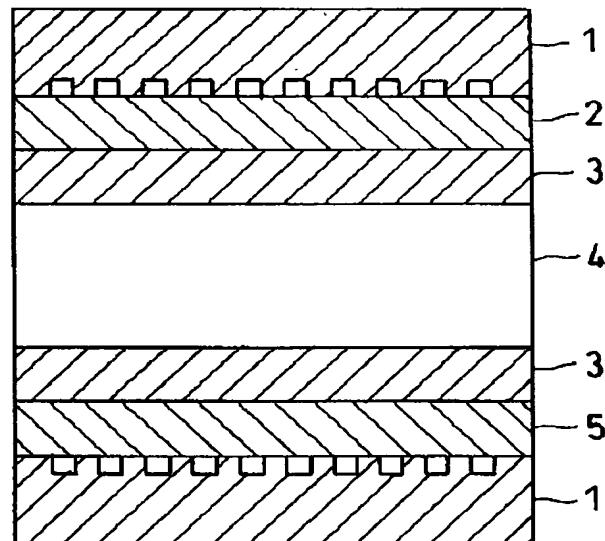
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池

(57)【要約】

【課題】電極表面の形状は凹凸等があり、電極の凹凸変形に電解質が追従しないことから反応面積が減少するため、本来得られるべき性能が得られないという問題があった。

【解決手段】イオン交換膜と電極の層間にプロトン伝導性を有するイオン伝導体中間層を設けることにより接触性を向上させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】燃料極と、この燃料極に対向して配置される酸化剤極と、前記燃料極及び酸化剤極に挟持された電解質層とを有する燃料電池において、前記燃料極と前記電解質層の間にイオン伝導体の中間層を設けることを特徴とする燃料電池。

【請求項2】前記中間層は、プロトン伝導体であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

【請求項3】前記中間層は、前記燃料極、酸化剤極および電解質層よりも柔らかいことを特徴とする請求項1記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型の燃料電池に関する。

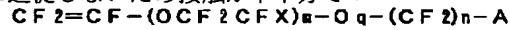
## 【0002】

【従来の技術】水素-酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的には水のみであり、地球環境への悪影響がほとんどない発電システムとして知られている。特にパーフルオロスルホン酸型陽イオン交換樹脂を用いた固体高分子電解質型燃料電池は、近年の研究が進み、高密度・高出力が可能と成りつつあり、車載用電源等への実用化が大いに期待されている。

【0003】固体高分子電解質を用いた燃料電池に用いられる電解質膜は、通常厚さ50～200μmのプロトン伝導性イオン交換樹脂が用いられ、特にスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなるイオン交換膜が基本特性に優れ、広く研究されている。また、最近では、燃料電池に使用されている高分子電解質よりもより耐久性にすぐれることができると期待できる無機系プロトン伝導膜の研究も行われている。

【0004】この種の燃料電池においては、電解質膜の両面にガス拡散性の電極層を形成し、それぞれの電極に燃料である水素またはメタノール等の燃料ガスまたは液体を、酸化剤となる酸素または空気を供給することにより発電を行うものである。

【0005】従来、固体イオン交換膜と電極間はこれらが固体であることから接触性が悪く、イオン伝導パスの形成は困難であった。この問題を解決するため、従来には電極表面にイオン交換溶液を含浸し用いる等の工夫をしている。しかし、通常、電極表面の形状は凹凸等があり、イオン交換溶液を含浸しても補いきれず、固体イオン交換膜の変形が凹凸に追従しないため接触が不十分で\*



(式中m=0～3、n=0～12、q=0又は1、X=F又はCF<sub>3</sub>、A=スルホン

酸型官能基、カルボン酸型官能基、リン酸型官能基)

【0012】上記フルオロビニル化合物の好ましい例としては、化2の化合物などが挙げられる。なお上記官能基を有するフルオロカーボン重合体を構成するモノマー

\*あり、反応面積が少ないため、本来得られるべき性能が得られないという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来の燃料電池は、固体イオン交換膜と電極間はこれらが固体であることから接触性が悪く、イオン伝導パスの形成が困難であることから発電量が低いという問題があった。本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、電極表面と固体イオン交換膜の接触性を改善し、発電量の向上を図った燃料電池の提供を課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1の燃料電池は、燃料極と、この燃料極に対向して配置される酸化剤極と、前記燃料極及び酸化剤極に挟持された電解質層とを有する燃料電池において、前記燃料極と前記電解質層の間にイオン伝導体の中間層を設けることを特徴とする。

【0008】請求項2の燃料電池は、請求項1において、前記中間層は、プロトン伝導体であることを特徴とする。請求項3の燃料電池は、請求項1において、前記中間層は、前記燃料極、酸化剤極および電解質層よりも柔らかいことを特徴とする。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明のイオン伝導体中間層は電極および電解質層よりも柔らかいことによりイオン伝導体中間層が電極表面の凹凸に食い込むことにより達成される。本発明の燃料電池に用いられる中間層の厚さは、特に限定されないが、5μm以下、特には0.1～1μmの厚さが接触抵抗を小さくできる点から特に効果が大きい。

【0010】また、本発明におけるイオン伝導体中間層は、プロトン伝導性を有する膜、粒子、繊維形状の化合物を意味する。本発明におけるイオン伝導体中間層としては、イオン交換膜の官能基を有する成分としては、含フッ素高分子を骨格とし、官能基として、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基およびホスホン酸基のいずれか一つまたは複数を有するものが好ましい。電解質のイオン交換膜のポリマーとしては、テトラフルオロエチレンと化1で表されるフルオロビニル化合物との共重合

40 体が好ましい。

## 【0011】

## 【化1】

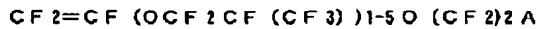
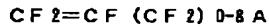
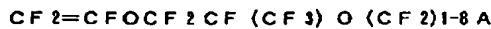
である上記テトラフルオロエチレンの代わりにヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーカーフルオロアルコキシビニルエーテルの如きパーフルオ

オレフィンを用いることも可能である。

【0013】

\* 【化2】

\*



(式中  $m=0 \sim 3$ 、 $n=0 \sim 12$ 、 $q=0$  又は  $1$ 、 $X=F$  又は  $CF_3$ 、 $A=$ スルホン

酸型官能基、カルボン酸型官能基、リン酸型官能基)

【0014】上記イオン伝導体中間層は、フィブリル状、繊維状、または不織布状のフルオロカーボン重合体で補強することもできる。イオン伝導体中間層の製造方法としては例えば次のような方法が挙げられる。

【0015】イオン交換基を含有するポリマー溶解液中の溶媒を揮発させることにより溶液の粘度調整を行ない、シート成形用スラリーを調製後、シート成形法（例えばドクターブレード法、スリップキャスト法）により、厚さ  $1 \mu m$  のシートを成形する。尚、このシート中には溶媒が残存しており、塑性流動性を有し、電極および電解質層よりも柔らかい状態を保持している状態である。

【0016】ポリマー溶液の組成としては約5重量%のパーフルオロスルフロン酸ポリマー（商品名；Na f i o n S o l u t i o n S E - 5 1 1 2 (Du p o n t 社製)、含水量約10重量%、溶媒量約85wt%）が挙げられる。尚、電極および電解質層よりも柔らかい状態を保持するために、フタル酸等の可塑剤を含んだポリマー溶液も有効である。この場合には溶媒を全て除去しても電極および電解質層よりも柔らかい状態を保持する。

【0017】プロトン伝導性を有する無機化合物の例としては、P 2 O 5 を含有する非晶質化合物が挙げられる。またP 2 O 5 以外にもガラス形成酸化物であるSi O 2 、B 2 O 3 、Ge O 2 、As 2 O 3 やガラス中間酸化物であるAl、Ga、Sc、Ti、Zr、Y、V、W、Nb、Mo、In、Sn、Fe、Sb、Bi、Pb、Th、Se、ランタノイド系、Ni、Cr、Co、Zn、Cu、Ag、Pd、Hf、Ta、Te、Po、Tl、Cdなどの遷移金属酸化物や高原子価イオンの酸化物で構成された非晶質化合物である。

【0018】また上記プロトン伝導性を有する非晶質無機化合物は、グルーゲル法によって作製する。具体的な形態としては、金属アルコレートの混合溶液を作製した後、加水分解を進行させてゲル化を行い、湿潤ゲル、乾燥ゲル、またはガラスから膜、粒子、繊維状に成型する。

【0019】無機化合物の形状は、膜、粒子、繊維形状いずれでもよい。特に負極側に無機化合物を配置する場合には、図1に示すように電極（触媒担持カーボン）、燃料、電解質の3相界面や燃料等の外表面に触れる場所に、無機化合物を使用すると、プロトン伝導や揮散によ

る固体高分子電解質内部の水の損失も抑制できるので望ましい。

【0020】また、イオン伝導体中間層は、プロトン伝導性を有する有機化合物系高分子と非晶質無機化合物との混合物でも良い。上記のイオン伝導体中間層は、無機化合物を1～70体積%、特には3～50体積%含むのが好ましい。上記範囲より小さい場合には膜中における無機化合物の存在量が小さいために同化合物の添加効果が低下して保水効果やメタノール浸透抑制効果が得られず、一方、大きい場合にはイオン交換樹脂の含有比率が小さくなるためにイオン交換膜の機械的強度の低下や膜抵抗の増加が起こり好ましくない。

【0021】本発明の燃料電池が例えば固体高分子と無機化合物で構成される電解質を使用した燃料電池の場合には、電極およびイオン伝導体中間層、イオン交換膜を既知の方法にしたがって接合し、カーボンペーパー等の集電体が取り付けられる。燃料ガス（水素ガス、メタノール等）、液体燃料（メタノール等）または酸化剤ガス（酸素ガスまたは空気等）の通路となる溝が形成された一対の導電性の室枠に挟み込むことにより、燃料電池として組み立てられる。上記の固体高分子電解質型燃料電池で使用されるガス拡散電極は特に限定されない。例えば、白金担持カーボンブラック粉末をPTFEなどの撥水性樹脂接着材で保持させた多孔質シートが使用でき、該多孔質シートはスルホン酸型パーフルオロカーボン重合体やその重合体で被覆された微粒子を含んでもよい。この多孔質シートはガス拡散電極としてホットプレス法等によりイオン伝導体中間層と固体高分子型電解質である上記イオン交換膜に積層接合される。ホットプレス法は好ましくは80～150°C、10～500kg/cm<sup>2</sup>にて密着させることにより、電極層とイオン交換膜の層間にイオン伝導体が積層され、イオン伝導体中間層は前記電極および電解質層よりも柔らかいことによりイオン伝導体中間層が電極表面の凹凸に食い込んだ状態となる。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施形態について説明する。

（実施例1）図1に示した構成を有する液体燃料電池（単電池）を、以下に示す要領で作製した。

【0023】まず、カーボンクロス上にPt-Ru系触媒層を塗布した32mm×32mmの燃料極2と、カーボンクロス上にPtブラック触媒層（図示せず）を塗布した32mm×32mmの酸化剤極5とを作成した。

【0024】次に、約5重量%のパーフルオロスルフオノ酸ポリマー溶液（含水量約10重量%、溶媒量約8.5wt%）を用い、溶媒を揮発させることにより溶液の粘度調整を行ない、シート成形用スラリーを調製後、燃料極1や酸化剤極4等の電極および電解質層3よりも柔らかい固体高分子層の薄膜をシート成形法により作成した。

【0025】次に、この固体高分子層の薄膜であるイオン伝導体中間層2を各々触媒層を塗布した燃料極1、酸化剤極4と電解質層3と接するように配置することにより、パーフルオロスルホン酸膜からなる電解質層3を挟持した。これらを、120℃で5分間、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力をホットプレスして接合した。燃料ガス供給溝を持つセパレーター11と酸化剤ガス供給溝をもつセパレーター12との内部に組み込んで反応面積約10cm<sup>2</sup>の単電池を作成した。

【0026】このようにして得た燃料電池に、メタノールと水を1対1の割合で混合した溶液を導入し、酸化剤ガスとして1atmの空気を100ml/minでセパレーター12に流して80℃で発電を行った。この電池の電流-電圧特性を図2に示した。

【0027】（比較例）従来型の単電池を、以下に示す要領で作製した。まず、まず、カーボンクロス上にPt-Ru系触媒層を塗布した32mm×32mmの燃料極と、カーボンクロス上にPtブラック触媒層を塗布した32mm×32mmの酸化剤極とを作成した。次に、作成した燃料側および酸化剤側の電極に固体高分子のアルコール溶液を含浸し、乾\*

実施例名	イオン伝導体中間層 テトラフルオロエチレンの代わりの材料名	—	4A時の電圧 (v)
実施例2	ヘキサフルオロプロピレン	—	0.540
実施例3	クロロトリフルオロエチレン	—	0.545
実施例4	パーフルオロオレフィン	+	0.538
	イオン伝導体中間層 実施例1で用いた材料への混合量	添加量 (%)	4A時の電圧 (v)
実施例5	フタル酸ジーノーブル	15	0.542
実施例6	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> 系ガラス	60	0.550
実施例7	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系ガラス	60	0.545

この表から、中間層の材料を種々変えて実施例1と同様に高い出力特性を有する燃料電池が得られる事が分かった。

### 【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の燃料電池によれば、電極・電解質膜の間にイオン伝導体を介在させる事で、電流密度を上げた状態でも安定した高い出力を得ることができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る燃料電池の要部構成を示

\* 燥したものを電極として作成し、実施例1と同様にして起電部の接合体を作製した。

【0028】この起電部を、燃料極側、酸化剤極側を実施例1と同じセパレーターで挟んで反応面積約10cm<sup>2</sup>の単電池を作製した。このようにして得た燃料電池に、加湿した水素を導入し、酸化剤ガスとして1atmの空気を100ml/minでガスチャンネル8に流して80℃で発電を行った。この電池の電流-電圧特性を図2の21に示す。

【0029】図2から明らかのように、実施例1の高分子薄膜を電極・電解質膜間に介在させたセルに於いては4Aぐらいまで安定して出力が取り出せるが、比較例1の燃料電池に於いては電流の増加と共に速やかに出力が低下し、2Aも電流が取れない。比較例1の燃料電池の性能が低い原因是、電極触媒層と電解質膜間の接触性が不十分な上に、電極内部の電解質の密着性が低いため電流密度をあげると十分な接触性が保たれないために生じる。これに対し、実施例1の燃料電池は、密着性の高い高分子層の薄膜が電極触媒層、電解質膜の双方に密着するため電流密度を上げても十分な接触性が保持され安定性の高い発電を行う事ができる。

【0030】（実施例2～実施例7）以下の実施例ではイオン伝導体の中間層の種類だけを変え、その他は実施例1と同一の液体燃料電池を作成してその際の電流電圧特性を調べた結果が表1である。

### 【0031】

#### 【表1】

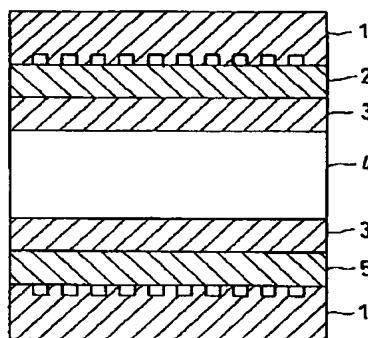
す断面図。

【図2】本発明の実施例に係る電流-電圧特性を説明する図。

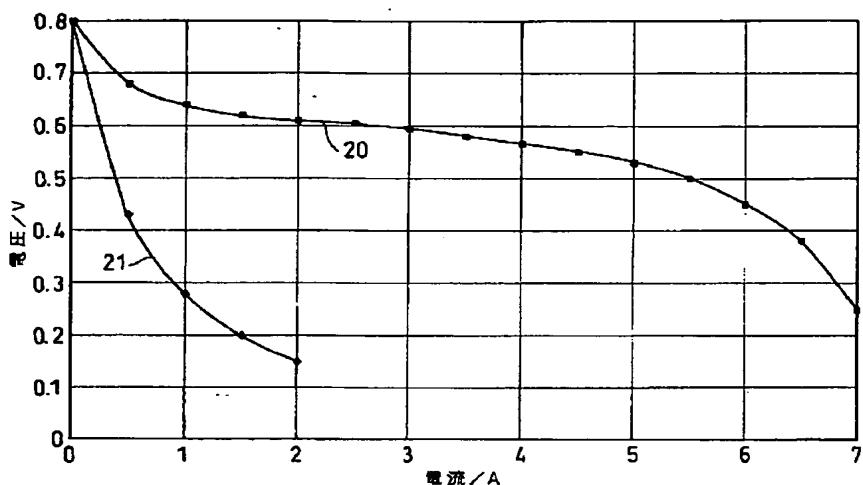
#### 【符号の説明】

1. 燃料極
2. イオン伝導体中間層
3. 電解質層
4. 酸化剤極
5. アノードセパレーター
6. カソードセパレーター

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 富松 師浩  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 安田 一浩  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内  
F ターム(参考) 5H026 AA06 CC03 CX05 HH00